I.

Zur Kenntnis halogenisierter und nitrierter Diazosalze.

II.

Zur Kenntnis des Cotarnins.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

am 13. März 1902

von

Paul Bamberg

aus Bernburg.

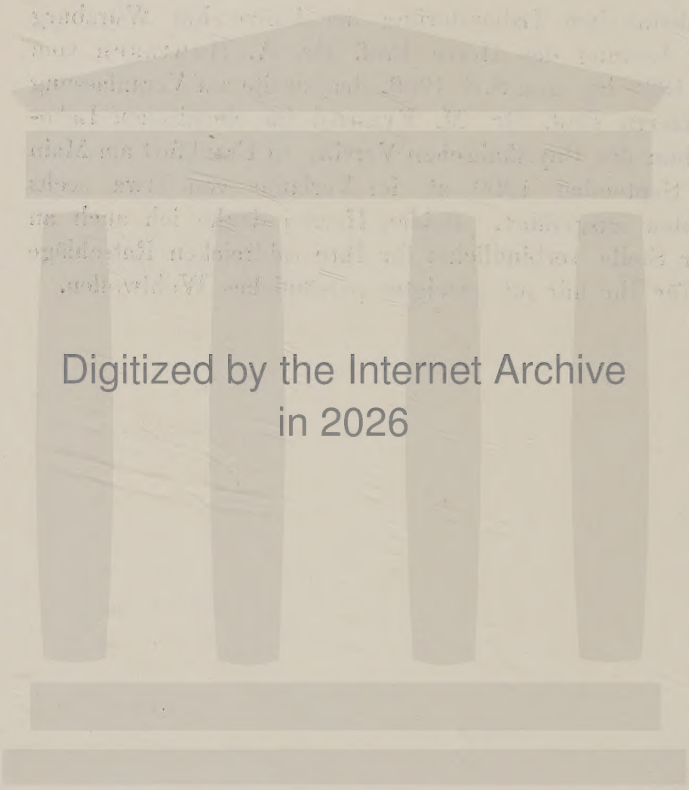
Berlin 1902.

Buchdruckerei A. W. Schade

Schulzendorferstr. 26.

Meinen teuren Eltern!

Der erste Teil der nachstehenden Dissertation wurde im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch vom S. S. 1898 bis zum S. S. 1900, der zweite auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. M. Freund im chemischen Laboratorium des Physikalischen Vereins zu Frankfurt am Main vom September 1900 ab im Verlaufe von etwa sechs Monaten ausgeführt. Beiden Herren danke ich auch an dieser Stelle verbindlichst für Ihre zahlreichen Ratschläge und für Ihr mir oft gezeigtes persönliches Wohlwollen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549805_0061

I.

Zur Kenntnis halogenisierter und nitrierter Diazosalze.

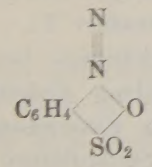
I. Allgemeines.

Die Eigenschaften der Diazoverbindungen werden bekanntlich bisweilen recht erheblich durch den Eintritt von Halogen- und Nitrogruppen in den Benzolkern verändert. Diese Erscheinung hat Veranlassung zu den folgenden Versuchen mit verschiedenen Halogen- und Nitrodiazokörpern gegeben.

Erstens wurde die relativ leicht zugängliche 2.6-Dibromdiazobenzolsulfosäure hergestellt und mit der gewöhnlichen Diazobenzolsulfosäure verglichen mit folgendem Ergebnis:

Dibromdiazobenzolsulfosäure, die nach einer wesentlich verbesserten Darstellungsmethode gewonnen wurde, ist — im Gegensatz zu der neutralen, bromfreien Substanz — eine, wenn auch nicht sehr starke Säure.

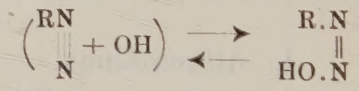
Während also die neutrale, kaum leitende Diazobenzolsulfosäure als ein inneres Diazoniumsalz von betaïnartigem Charakter und der Formel:



aufzufassen ist und diesen Zustand auch in wässeriger Lösung beibehält, ist die Dibromsäure zwar im festen

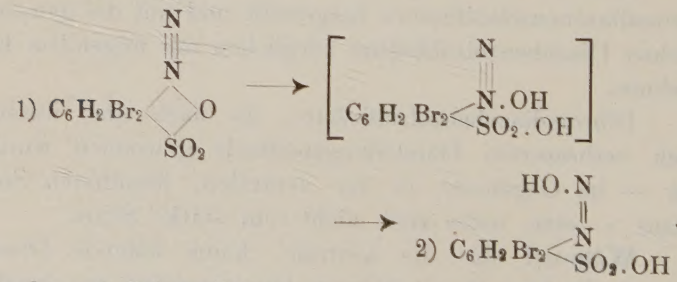
Zustande analog konstituiert, sie wird jedoch, da sie in wässeriger Lösung partiell als Säure vorhanden ist, durch genanntes Lösungsmittel eine partielle Umlagerung der Diazoniumgruppe erfahren, welche der von Hantzsch und Engler an den Bromdiazoniumhydraten nachgewiesenen Umwandlungstendenz von Diazonium in Syndiazo analog ist.

Wie diese Neigung bei den Hydraten RN_2OH mit wachsender Zahl der Halogenatome zunimmt, wie sich also das in wässeriger Lösung bestehende Gleichgewicht:



im Sinne des Pfeils von links nach rechts verschiebt, so auch hier:

Durch Eintritt zweier Bromatome in die Diazosulfanilsäure wird diese an sich neutrale, salzartige Verbindung im Sinne folgender Formeln partiell in eine Syndiazosulfonsäure verwandelt, die natürlich sauer reagieren muss:

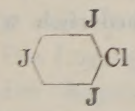


In der wässerigen Lösung besteht also ein Gleichgewichtszustand zwischen nicht dissociiertem Diazoniumsalz 1) und dissociierter Diazosulfonsäure 2).

Die analogen Verhältnisse bei der Monobromsulfanilsäure zu studieren, gelang deshalb nicht, weil alle Versuche, dieselbe durch Einwirkung von einem Molekül Brom auf ein Molekül Sulfanilsäure zu erhalten, stets neben unverändertem Ausgangsmaterial anscheinend direkt nur Dibromsäure ergaben.

Cyankalium wirkt auf die Diazodibromsulfanilsäure ähnlich zersetzend ein wie freies Alkali, es gelang daher nicht, ein Diazocyanid der Dibromsäure zu erhalten. Dagegen wurde aus Diazobenzolsulfosäure ein Cyanid von der Zusammensetzung $SO_3.K.C_6.H_4.N_2CN$ isoliert.

Zweitens wurden mehrfach jodierte Diazoniumchloride, in erster Linie das bisher noch unbekannte Trijoddiazoniumchlorid auf etwaige Umlagerung zu chlorierten Diazoniumjodiden respektive deren Zersetzungsprodukten untersucht. Hierbei ergab sich die beachtenswerte Thatsache, dass die von Hantzsch, Schleissing und Jäger[1]) bei Dibrom- und Tribromdiazoniumchlorid konstatierte Atomwanderung des Halogens bei jodierten Diazoniumchloriden nicht stattfindet. Während also bromierte Diazoniumchloride in chlorierte Diazoniumchloride verwandelt werden, entsteht selbst aus dem jodreichen Trijoddiazoniumchlorid $J_3C_6H_2N_2Cl$ nicht das analoge Dijodchlordiazoniumjodid $ClJ_2C_6H_2N_2J$ respektive dessen Zersetzungsprodukte. Entgegen allen Erwartungen wird also das ionisierte Chlor nicht durch Jod aus dem Kern ersetzt. Dies geht schon daraus hervor, dass der in der wässerigen Lösung hervorgerufene Halogensilberniederschlag aus Chlorsilber besteht. Nur dann, wenn sich das Salz zuvor etwas zersetzt hat, kann man Spuren von Jod nachweisen. Ferner wird die Unbeweglichkeit der drei Jodatome im Benzolkern dadurch dargethan, dass das Salz, trotzdem es bei Anwesenheit von überschüssiger Salzsäure dargestellt wurde, in ein Trijodchlorbenzol übergeht, dem die Konstitutionsformel:



zukommen muss. Diese auffallende Unfähigkeit des Jods, — im Gegensatz zum Brom — aus dem Kern auszuwandern, ist übrigens nach noch nicht publizierten Versuchen

[1]) Ber. 30, 1156.

von B. Hirsch auch bei jodierten Diazorhodaniden konstatiert worden.

Bei dieser Gelegenheit wurden einige Beobachtungen über einfachere halogenisierte Diazoniumsalze respektive deren Zersetzung gemacht. Es dürfte beispielsweise noch nicht bekannt sein, dass *p*-Chlor- respektive *p*-Bromdiazoniumchlorid schon beim Kochen der rein wässerigen Lösung erhebliche Mengen von *p*-Dichlorbenzol respektive *p*-Chlorbrombenzol liefern.

Ferner ist zu erwähnen, dass nach Zusatz von Natriumacetat zur wässerigen Lösung von *p*-Chlordiazoniumchlorid in der Siedehitze viel *p*-Chlorbenzolazophenol:

$$HO.C_6H_4Cl.N=N.C_6H_4Cl$$

ausfällt, das natürlich durch Kuppelung von unverändertem Diazosalz mit dem durch Spaltung entstandenen *p*-Chlorphenol gebildet worden ist. — Dieser Azokörper hat auffallender Weise den nämlichen Schmelzpunkt wie das isomere Dichlorazoxybenzol:

$$ClC_6H_4.N=N.C_6H_4Cl \quad (O),$$

er ist aber — wie durch ganz genauen Vergleich zweifellos festgestellt worden ist — von letztgenanntem Körper sicher verschieden.

Endlich wurden einige Nitrodiazoniumsalze durch Kalilauge in ihre Diazotate verwandelt; sie verhielten sich hierbei genau wie das bekannte *p*-Nitrobenzoldiazoniumsalz, gaben also keine isolierbaren Syndiazotate, sondern anscheinend sofort Antidiazotate, sodass eine eingehendere Untersuchung nicht erforderlich war.

II. Experimentelles.

1. Dibromdiazobenzolsulfosäure.

Die zur Darstellung der Dibromdiazobenzolsulfonsäure erforderliche **Dibromsulfanilsäure**, respektive deren Salze, sind schon von Schmitt[1]) vor langer Zeit und vor etwa einem Jahrzehnt von Heinichen[2]) durch Bromierung von Sulfanilsäure erhalten worden. Keine der beiden Darstellungsmethoden verhindert den Eintritt lästiger Nebenreaktionen. Auch die Methode von Heinichen, welche gegen diejenige von Schmitt schon einen Fortschritt bedeutet, umgeht die Bildung von harzigen Verunreinigungen und von Tribromanilin nicht. Vor allen Dingen aber hat auch Heinichen, dem es wohl mehr auf die Darstellung des von ihm zuerst gewonnenen *o*-Dibromanilins ankam, nicht die Säure selbst in reinem Zustande dargestellt, sondern er hat sich darauf beschränkt, dieselbe in Form ihres wohlcharakterisierten Baryumsalzes zu analysieren.

Meine Methode hat vor derjenigen von Heinichen den Vorzug, dass alle Nebenreaktionen vermieden werden; zudem führt sie direkt zur freien Säure in chemisch reinem Zustande.

Danach suspendiert man 17,3 g (1 Molekül) Sulfanilsäure in einem Liter kalten Wasser und saugt unter häufigem Umschütteln 10 ccm Brom (2 Moleküle) im Laufe von etwa dreissig Minuten hindurch, wobei man eine fast wasserhelle, klare Lösung ohne jede Spur von Tribromanilin oder Harz erhält. Die Lösung wird auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Die Mutterlauge wird abfiltriert, wiederum bis zum Beginn der Krystallisation eingedampft und so nacheinander eine eine ganze Reihe von Krystallfraktionen gewonnen. —

[1]) Ann. **120**, 138.
[2]) Ann. **253**, 267.

Sämtliche Fraktionen ergaben jedoch, nachdem sie bei 120° zur Gewichtskonstanz getrocknet waren, bei der Titration mit Natron auf den neutralen Punkt einen zu hohen Titer, der nur dadurch zu erklären war, dass sich ein minimaler Teil der Sulfanilsäure dem Bromierungsprozess entzogen hatte und alle Krystallfraktionen begleitete. Die letzten Fraktionen waren am stärksten verunreinigt, was sich folgendermaassen erklärt: In reinem Wasser ist Dibromsulfanilsäure im Gegensatz zur Sulfanilsäure allerdings geradezu spielend leicht löslich, die Ansammlung der letzteren in den Mutterlaugen wird aber dadurch bewirkt, dass sie in Halogenwasserstoffsäuren — und hier liegt ja eine Lösung von Bromwasserstoff vor — bedeutend leichter löslich ist als die Dibromsäure. Diese Eigenschaft gestattet, die Dibromsäure mit Leichtigkeit rein zu erhalten; man löst die rohe Säure in Wasser und fügt zu der mässig konzentrierten Lösung starke Salzsäure, wobei die Dibromsäure in schneeweissen, prächtigen, prismatischen Krystallen sofort in reinem Zustande ausfällt. — Aus etwas verdünnter Lösung krystallisiert sie nach einiger Zeit in grossen, derben, säulenförmigen Krystallen. Diese bei 120° zur Gewichtskonstanz getrocknete, und dadurch von etwas mechanisch anhaftendem Chlorwasserstoff befreite Säure wurde mit Hilfe von Zehntel-Normalnatron titriert und hierdurch, sowie durch Brombestimmung, chemisch rein befunden.

0,2646 g Substanz ergaben 0,302 g Bromsilber.

Berechnet für Br 48,33 pCt.

Gef. » 48,56 »

Dibromdiazobenzolsulfosäure wurde von Schmitt durch Einleiten von Stickstofftrioxyd in die alkoholische Lösung von Dibromsulfanilsäure erhalten. Ich verwendete an Stelle von Alkohol Wasser und erhielt aus der mässig konzentrierten Lösung die Diazosäure direkt als einen Brei schwach gelber, fettglänzender Krystalle von stark

bitterem Geschmack, die aus Wasser von 60 bis 70° ohne Zersetzung umkrystallisiert werden können.

0,2579 g Substanz ergaben 0,2839 g Bromsilber.

Berechnet für Br 46,78 pCt.
Gef. » 46,84 »

In reinem Zustande zersetzt sich die Diazosäure nur langsam, während unreine Präparate sich häufig rasch dunkel färben.

Diese Diazosäure reagiert zwar ausgesprochen sauer, sie ist aber doch nur eine schwache Säure, da ihre wässrige Lösung schon durch Zusatz von etwa zwei Drittel der berechneten Menge Natronlauge neutral wird. Am besten titriert man bei 0°, da man so am leichtesten die teilweise eintretende und zu Fehlern Veranlassung gebende Zersetzung vermeidet. — Die wässerige Lösung der Diazosäure, welche anfangs schwach gelb gefärbt ist, wird durch Zusatz von verdünntem Alkali dunkelgelb und beim Stehen unter Zersetzung allmählich dunkelrot. Bei niederer Temperatur und langsamem Zusatz von Alkali findet keine Stickstoffabspaltung statt; rascher Zusatz von überschüssigem oder konzentriertem Alkali bewirkt aber schnelle Zersetzung. Ein Alkalisalz in fester Form wurde nicht isoliert.

Auch durch überschüssiges Cyankalium wird die Dibromdiazosäure ähnlich wie durch Alkali zerstört, ohne ein Diazocyanid zu liefern, dagegen erhält man wenigstens aus der bromfreien Säure ein Salz der **Diazobenzolcyanid-Sulfonsäure** von der Formel

$$KSO_3.C_6H_4.N \\ \| \\ N.CN.$$

Etwa 2 g der Diazobenzolsulfosäure werden in wenig Wasser suspendiert und bei 5—6° eine berechnete, konzentrierte, wässerige Lösung von Cyankalium langsam zugetropft. Die Säure wird hierbei unter vorübergehender Lösung in eine gelbe Krystallmasse des Kalisalzes verwan-

delt. Dasselbe ist zwar bei gewöhnlicher Temperatur ganz beständig, lässt sich aber doch nicht durch Umkrystallisieren aus Wasser reinigen. Beim raschen Erhitzen verpufft es. Als Anticyanid erweist sich das Salz dadurch, dass es mit wässerigem β-Naphtol nur langsam, mit alkalischem β-Naphtol garnicht kuppelt.

Kalium- und Schwefelbestimmung mussten mit grösster Vorsicht ausgeführt werden, da grössere Mengen auch bei Anwendung aller Cautelen fast stets beim Erhitzen, respektive Veraschen verpuffen.

Zur Kalibestimmung wurde die Substanz in Wasser gelöst, zunächst bei bedecktem Tiegel auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, diese Manipulation unter Zusatz von etwas Salpetersäure wiederholt und erst dann das Kalisalz in üblicher Weise in das Sulfat übergeführt und gewogen.

Bei der Schwefelbestimmung musste ähnlich verfahren werden. Die mit Soda und Salpeter gemischte Substanz wurde mehrfach mit Wasser aufgenommen und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft; erst hierauf wurde stärker erhitzt, geglüht und die Schwefelbestimmung in üblicher Weise beendigt.

0,3926 g Substanz ergaben 0,1359 g Kaliumsulfat.
0,1707 g Substanz ergaben 0,1583 g Baryumsulfat.

Berechnet für K 15,66, S 12,85 pCt.
Gef. » 15,52, » 12,74 »

Das Diazocyanid aus Orthodibromanilin, das bereits von Hantzsch und Glogauer aus 2.6-Dibromdiazoniumsulfat erhalten und flüchtig beschrieben wurde, liess sich zufolge erneuter Versuche nicht rein darstellen; es gelingt vor allen Dingen nicht, aschehefernde Beimengungen zu entfernen. Daher musste auf ein genaueres Studium des Körpers verzichtet werden.

2. Umsetzungen halogenisierter Diazoniumsalze.

A. Von *p*-Chlordiazoniumchlorid.

Reines, neutrales *p*-Chlordiazoniumchlorid, das nach Angaben von B. Hirsch[1]) hergestellt wurde, giebt beim Kochen mit Wasser in etwa ein Viertel Normallösung neben Chlorphenol erhebliche Mengen von Dichlorbenzol, das sich im vorgelegten Kühler verdichtet. Das anfangs gelbliche Produkt wird rein weiss, wenn man seine alkoholische Lösung mit Wasser fällt.

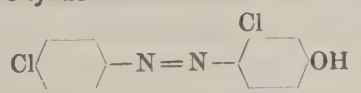
Die Analyse des bei 56° schmelzenden Produktes ergab:

Berechnet für C 48,97, H 2,72, Cl 48,28 pCt.
Gef. » 48,79, » 3,66, » 47,92 »

Diese Zersetzung des Chlordiazoniumchlorids wird natürlich durch die bei der Phenolspaltung frei werdende Salzsäure hervorgerufen; daher wird auch die Ausbeute an *p*-Dichlorbenzol in stark salzsaurer Lösung z. B. durch Zusatz von einem Molekül Salzsäure besser.

p-Bromdiazoniumchlorid ergab analog auch in reinem Zustande Bromchlorbenzol, das durch den Schmelzpunkt 68° identifiziert wurde.

Kocht man dagegen Chlordiazoniumchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat, wodurch also freie Salzsäure überhaupt nicht entstehen kann, so erhält man in grosser Menge **Dichloroxyazobenzol**:

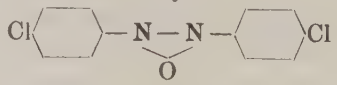


in Form eines hellbraunen Niederschlages, der aus Benzol in gut ausgebildeten Nadeln vom Schmelzpunkt 155° krystallisiert. Dass dieser Körper obiger Formel entspricht und durch Kuppelung von unverändertem Chlordiazoniumsalz mit dem entstandenen Chlorphenol gebildet ist, wird durch den Versuch bestätigt; denn es entsteht derselbe Körper, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur

[1]) Ber. 29, 949.

p-Chlordiazoniumchlorid in eine alkalische Lösung von *p*-Chlorphenol einträgt.

Das isomere Dichlorazoxybenzol:



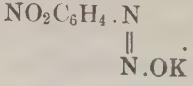
hat ebenfalls den Schmelzpunkt 155°.

Dass die Gleichheit der Schmelzpunkte auf einem Zufall beruht, und die beiden Körper im übrigen sehr verschiedene Eigenschaften haben, wurde durch Vergleich des obigen Dichloroxyazobenzols mit dem von Laubenheimer[1]) aus *p*-Chlordinitrobenzol und von Bamberger[2]) aus Chlorphenylhydroxylamin hergestellten Dichlorazoxybenzol einwurfsfrei nachgewiesen.

B. Verhalten von Nitrodiazoniumsalzen gegen Alkalien.

Orthonitrodiazoniumchlorid wurde nach den Angaben von Hantzsch und Borghaus[3]) dargestellt.

Trägt man das Salz in konzentrierter, wässeriger Lösung bei etwa —10° in überschüssige, konzentrierte Kalilauge ein, so erhält man, genau entsprechend dem Verhalten des *p*-Derivates, **Orthonitrobenzolantidiazotat**:



Das in reichlicher Menge ausgefallene goldgelbe Kaliumsalz konnte durch Umkrystallisieren nicht gereinigt werden und musste daher direkt nach dem Abpressen analysiert werden, weshalb der Prozentgehalt an Kalium zu hoch, derjenige an Stickstoff zu niedrig gefunden wurde.

0,1489 g Substanz ergaben bei 20° C. und 744,54 mm Druck 17,6 ccm Stickstoff.

0,1256 g Substanz ergaben 0,0555 g Kaliumsulfat.

Berechnet für $C_6H_3N_3O_3K$· N 13,65, K 19,82 pCt.

Gef. » 13,01, » 19,01 »

---

[1]) Ber. **7**, 1626.

[2]) Ber. **30**, 2278.

[3]) Ber. **30**, 90.

Orthonitrotoluolantidiazotat,

$$NO_2.C_6H_3.(CH_3).N$$
$$\|\quad\cdot$$
$$N.OK$$

1:3:4-Nitrotoluidin wurde analog dem von Hantzsch und Borghaus[1]) für *o*-Nitranilin angegebenen Verfahren in das Diazoniumchlorid verwandelt und aus diesem das Antidiazotat in der oben beschriebenen Weise als farbloses, wenig explosives Salz erhalten.

Das Salz musste auch in diesem Falle direkt analysiert werden.

0,2483 g Substanz ergaben bei 19° C. und 744,68 mm Druck 24 ccm Stickstoff.

0,1834 g Substanz ergaben 0,0763 g Kaliumsulfat.

Berechnet für N 12,78, K 17,80.
Gef. » 12,23, » 18,65.

C. Trijodanilin und Trijoddiazoniumsalze.

2.4.6-Trijodanilin wurde zuerst von Stenhouse[2]) und später von Michael und Norton[3]), jedoch auf umständlichem Wege dargestellt.

Viel bequemer und in weit besserer Ausbeute erhält man das Trijodanilin, wenn man Anilin in überschüssigem Eisessig löst und etwas mehr als drei Moleküle Chlorjod in die mässig gekühlte Lösung in Dampfform einleitet[4]). Es entsteht eine dunkelgrüne, dicke Lösung, welche in viel Wasser gegossen schmutzig braun wird und beim Rühren eine fast schwarze Fällung ergiebt, die im wesentlichen aus Trijodanilin, Dijodanilin und freiem Jod besteht. Dieser Niederschlag wird abgesaugt und etwa 6 bis 8 mal mit Alkohol ausgekocht, bis sich beim

---

[1]) Ber. **30**, 90.

[2]) Ann. **134**, 213.

[3]) Ber. **11**, 111.

[4]) Nach einer inzwischen erschienenen Arbeit von Willgerodt und Arnold, Ber. **34**, 3343, wurde ebenfalls mit gutem Erfolg in Eisessiglösung jodiert.

Erkalten des Auszuges keine Krystalle mehr ausscheiden. Die letzteren bestehen hauptsächlich aus Trijodanilin und schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Essigäther scharf ei 185°, sind also rein. Die Mutterlauge enthält Dijodanilin vom Schmp. 95°. Die Ausbeute beträgt bei dem soeben angegebenen Verfahren etwa 60 pCt. der Theorie trotz der gleichzeitigen Bildung von Dijodanilin und geringen Verunreinigungen. Michael und Norton haben nach ihrer Methode höchstens 15 pCt. Ausbeute erhalten. Der von ihnen erwähnte[1]) violette Farbstoff, auf dessen Reindarstellung Michael und Norton verzichtet haben, ist nichts anderes als Jod.

Trijoddiazoniumchlorid.

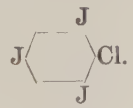
Die Diazotierung des Trijodanilins ist ziemlich schwierig zu bewerkstelligen. Das Trijodanilinchlorhydrat erhält man bei der geringen Löslichkeit des Trijodanilins in Aether am vorteilhaftesten durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Lösung von Trijodanilin in Benzol als ein weisses, hygroskopisches und durch Wasser leicht zersetzliches Salz. Zur Diazotierung suspendiert man das fein gepulverte Chlorhydrat in einem Stöpselglase in überschüssigem, absolutem Aether, sättigt den Aether mit trockenem Chlorwasserstoff, fügt etwas überschüssiges Amylnitrit hinzu und schüttelt so lange, bis alles Chlorhydrat verschwunden ist. Dieser Punkt ist verhältnismässig leicht zu erkennen, da das Reaktionsprodukt im Gegensatz zum Ausgangsmaterial lebhaft gefärbt ist. Nach etwa dreistündigem Schütteln ist der Diazotierungsprozess beendet. Das safrangelbe Trijoddiazoniumchlorid wird abgesaugt und mit absolutem Aether bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Das Salz ist in Wasser schwer mit schwach gelber Farbe löslich; die wässerige Lösung scheidet beim Kochen Jod aus, während die stark salpetersaure Lösung klar bleibt. Im Schmelzpunktröhrchen

[1]) Ber. **11**, 111.

erhitzt, wird das Salz bei 102° weich, zersetzt sich aber erst bei 120—125°. Durch Erhitzen auf dem Platinblech oder durch Schlag, bisweilen sogar schon beim Aufstreichen auf Thon, verpufft es.

Beim längeren Stehen im Vakuumexsiccator entweicht der Diazostickstoff langsam, jedoch ist das Salz auch bei häufigem Umrühren erst nach mehreren Wochen völlig zersetzt. Dabei geht die Farbe von Gelb in Hellbraun über, indem zu gleicher Zeit etwas Jod frei wird. Hierbei verflüchtigt sich auch etwas Halogenbenzol; es gelingt daher nicht, den Diazostickstoff durch Differenz zu bestimmen. Auch die Analyse des Salzes in der üblichen Weise scheiterte an seiner Schwerlöslichkeit einerseits und an seiner Unbeständigkeit andrerseits.

Dass das Salz aber — was die Abwesenheit eines Atomaustausches zwischen dem Jod des Benzolkerns und dem ionisierten Chlor beweist — erstens ein Diazoniumchlorid ist, und zweitens noch alle drei Jodatome im Kern intakt enthält, geht daraus hervor, dass aus der wässerigen Lösung durch Silbernitrat nur Chlorsilber gefällt wird; lediglich bei Anwendung unreinen, etwas zersetzten Salzes enthält der Niederschlag Spuren von Jodsilber. Ferner liefert des Salz durch freiwillige Abspaltung von Diazostickstoff Trijodchlorbenzol:



Diesen Körper gewinnt man einfach dadurch, dass man Trijoddiazoniumchlorid im Vakuumexsiccator so lange unter häufigem Umrühren stehen lässt, bis schliesslich nur noch Spuren des Ausgangsmaterials vorhanden sind. Den Rückstand löst man in siedendem Alkohol, wobei sich eine schwache Stickstoffentwickelung und ein minimaler Aldehydgeruch, welche von dem spurenweis vorhandenen Ausgangsmaterial herrühren, bemerkbar machen. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich eine reichliche Menge weisser, ver-

filzter Nadeln vom Schmp. 120° aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmilzt der Körper bei 125—126° und erwies sich durch die Analyse als Trijodchlorbenzol.

0,2232 g Substanz ergaben 0,3865 g Halogensilber und verloren beim Glühen im Chlorstrom 0,125 g.

Berechnet für Gesamthalogen 84,91, J 77,68, Cl 7,23 pCt.
Gef. 85,00, » 77,76, » 7,15 »

Die Konstitution im Sinne der obigen Formel ist durch seine Entstehung aus 2.4.6-Trijodanilin bestimmt.

II.

Zur Kenntnis des Cotarnins.

I. Theoretischer Teil.

Das im Opium vorkommende Alkaloid Narcotin zerfällt bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln in Opiansäure und Cotarnin:

$$\underset{\text{Narcotin}}{C_{22}H_{23}NO_7} + H_2O + O = \underset{\text{Opiansäure}}{C_{10}H_{10}O_5} + \underset{\text{Cotarnin}}{C_{12}H_{15}NO_4}.$$

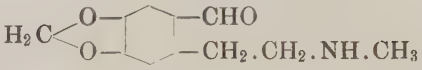
In ganz analoger Weise spaltet sich das aus der Wurzel von Hydrastis canadensis erhältliche Alkaloid Hydrastin in Opiansäure und Hydrastinin:

$$\underset{\text{Hydrastin}}{C_{21}H_{21}NO_6} + H_2O + O = \underset{\text{Opiansäure}}{C_{10}H_{10}O_5} + \underset{\text{Hydrastinin}}{C_{11}H_{13}NO_3}.$$

Durch die Forschungen Roser's über das Cotarnin — Ann. **254**, 334 — und durch die gleichzeitigen Untersuchungen von Freund über das Hydrastinin — Ann. **271**, 311 — ist die Konstitution dieser beiden Basen aufgeklärt worden.

Das Hydrastinin ist ein Derivat des Benzaldehyds, das man sich aus demselben durch Substitution eines Wasserstoffatomes durch die Gruppe $CH_2.CH_2.NH.CH_3$ und zweier anderer Wasserstoffatome durch den Methylendioxyrest $CH_2{<}^{O}_{O}$ entstanden denken kann. Ueber die Stellung der genannten Substituenten herrscht völlige

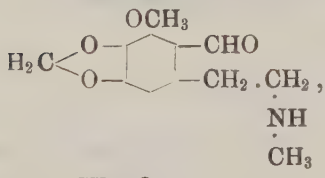
Klarheit, sodass dem Hydrastinin zweifellos die Konstitution:

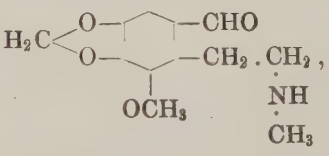


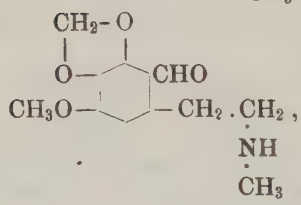
zukommt.

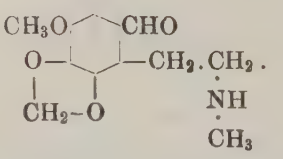
Das Cotarnin unterscheidet sich seiner Zusammensetzung nach vom Hydrastinin durch eine im Kern sitzende Methoxylgruppe; wo jedoch hier die einzelnen Substituenten stehen, ist bis jetzt noch nicht ganz sicher entschieden worden.

Man hat da die Wahl zwischen folgenden vier Formeln:

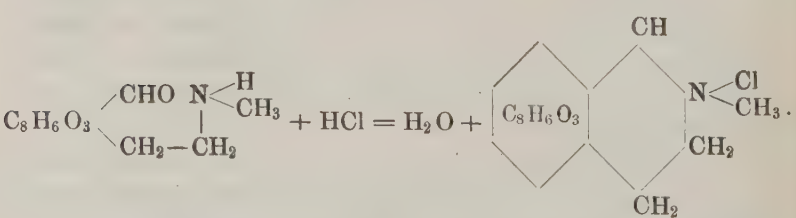






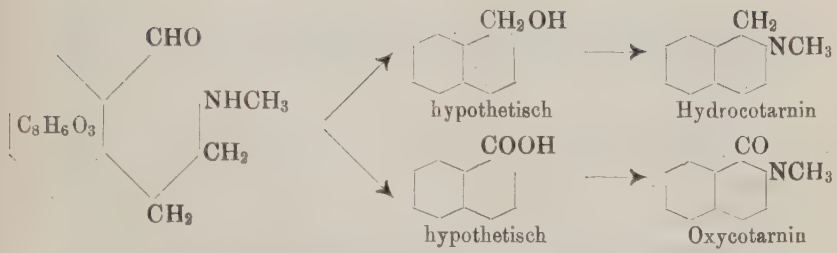


Besonders interessant ist, dass genannte Basen mit grosser Leichtigkeit in Isochinolinderivate übergehen. Ein solcher Uebergang findet bereits bei der Salzbildung statt:

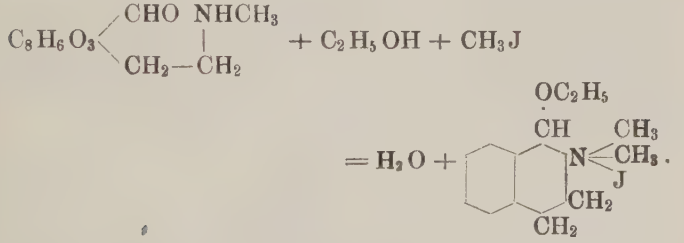


Durch Alkalien werden diese Salze unter Rückbildung von Cotarnin zerlegt.

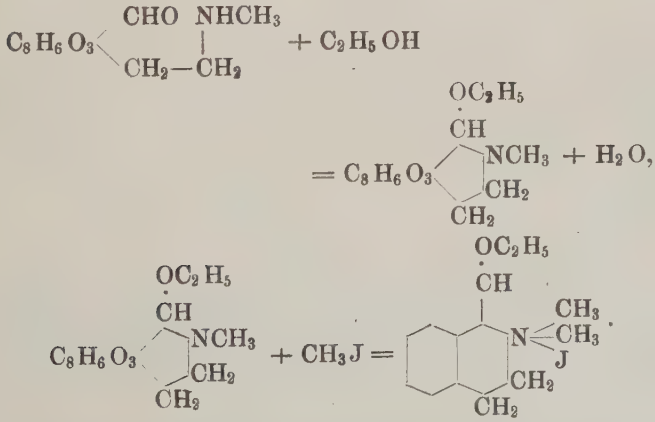
In ähnlicher Weise tritt Ringbildung ein, wenn die Aldehydgruppe reduziert oder oxydiert wird:



Isochinolinderivate werden ferner gewonnen, wenn Cotarnin oder Hydrastinin in alkoholischer Lösung mit Halogenalkyl behandelt werden. Es gelang Roser, nachzuweisen, dass bei letzterer Reaction ein Molekül des Lösungsmittels in die neue Verbindung eintritt:



Es lag nahe, anzunehmen, dass die Reaktion in zwei Phasen verläuft:



Während es Roser ursprünglich nicht gelungen ist, das vermutliche Zwischenprodukt zu isolieren — Ann. **254**,

364 —, giebt er später an — Ann. **272**, 224 —, einen derartigen Körper in Händen gehabt zu haben, von dem er allerdings weder die Herstellung noch die Eigenschaften beschreibt.

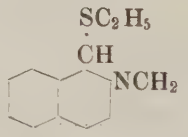
Auf Veranlassung des Herrn Professor Freund unternahm ich — von der Voraussetzung ausgehend, dass bei Verwendung von Aethyl-mercaptan an Stelle von Alkohol ein analoges, leichter zu isolierendes Zwischenprodukt entstehen würde — einige diesbezügliche Versuche.

In der That ist es mir auch gelungen, durch Einwirkung von Aethylmercaptan auf in Aether gelöstes Cotarnin einen wohlcharakterisierten Körper von der Zusammensetzung:

$$C_{14}H_{19}NO_3S$$

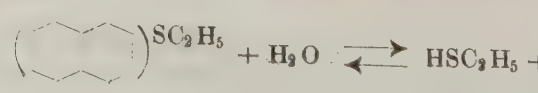
zu erhalten.

Die Eigenschaften dieser Verbindung lassen es zweifelhaft erscheinen, ob dieselbe die Konstitution:

I. 

besitzt. Ein derartiger Körper müsste basische Eigenschaften aufweisen. Thatsächlich reagiert die Substanz — auf feuchtes Lakmuspapier gebracht — stark alkalisch, desgleichen die Lösung in wasserhaltigem Aether; dies könnte aber davon herrühren, dass der Schwefelkörper hydrolytisch gespalten wird unter Bildung von Cotarnin, dessen wässerige Lösung stark alkalisch reagiert, und Mercaptan.

Verreibt man den Schwefelkörper mit kaltem Wasser, so nimmt dieser Prozess nur einen minimalen Umfang an, weil aus Cotarnin und Mercaptan der Körper zurückgebildet wird, mithin sich ein Gleichgewichtszustand herstellt:



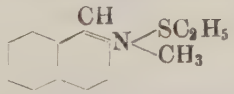
entfernt man jedoch das Mercaptan durch gelindes Erwärmen, so lässt sich die Gesamtmasse der Schwefelverbindung in Cotarnin überführen.

Bei der Annahme, dass die SC_2H_5-Gruppe am Kohlenstoff hängt, sollte man erwarten, dass sich die Verbindung in wässeriger oder alkoholischer Lösung mit Säuren zu Salzen vereinigt, es hat sich aber gezeigt, dass selbst schwache organische Säuren in der Kälte die Substanz unter Abspaltung von Mercaptan und Bildung von Cotarninsalzen zerlegen.

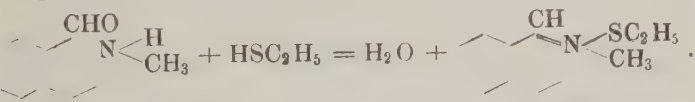
Eine derartige Zerlegung tritt selbst dann ein, wenn man den Schwefelkörper mit entwässerter Oxalsäure — beide in absolut ätherischer Lösung — zusammenbringt. — Auch Mercurichlorid spaltet in absolut alkoholischer Lösung sofort die Mercaptogruppe in Form der unlöslichen Verbindung:

ab.

Dieser so ausserordentlich leicht eintretende Zerfall würde sich durch die Annahme der Konstitutionsformel:

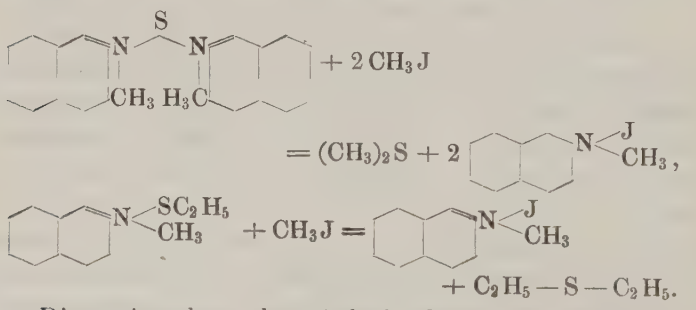
II. 

erklären lassen. Die Bildung des Körpers wäre dann in genau derselben Weise wie diejenige der Cotarninsalze zu interpretieren:



Legt man eine solche Formel zu Grunde und betrachtet demzufolge die Substanz als Mercaptansalz des Cotarnins, so müsste durch Alkali letzteres sofort hieraus freigemacht werden. Dies ist aber nicht der Fall. Auch sollte der Körper neutrale Eigenschaften besitzen und von Jodmethyl entweder überhaupt nicht angegriffen werden, oder damit in derselben Weise reagieren, wie dies Freund und

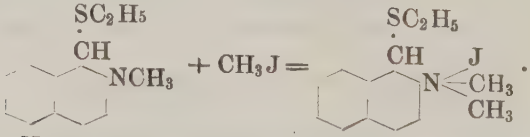
Preuss für das Sulfid des Cotarnins beobachtet haben, nämlich unter Abspaltung des Schwefels in Form von Dialkylsulfid und Bildung von Jodcotarnin:



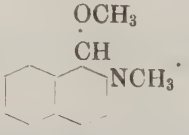
Diese Annahme hat jedoch durch die Thatsachen keinerlei Stütze erhalten, es wird vielmehr Jodmethyl glatt addiert unter Bildung einer Verbindung von der Zusammensetzung:

$$C_{15}H_{22}NO_3JS,$$

deren Entstehung man nur erklären kann, wenn man dem Körper die Formel I zuschreibt:



Das Verhalten des Mercaptankörpers macht es erklärlich, warum ursprünglich Roser die Isolierung des analogen Oxykörpers nicht gelungen ist:



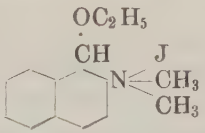
Er vermutete, dass sich das Produkt beim Auflösen von Cotarnin in Methylalkohol bilde und suchte es in Form des Chlorhydrates abzuscheiden, indem er Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung von Cotarnin einleitete. Hierbei muss aber — ebenso wie beim Schwefelkörper — Zersetzung unter Bildung von Cotarninchlorhydrat erfolgen.

Wie bereits erwähnt, giebt Roser in einer »Zur Frage nach der Konstitution der sogenannten Chinolinammoniumbasen« betitelten Abhandlung — Ann. **273**, 224 — an, dass es ihm gelungen sei, jene Methoxyverbindung wie auch diejenige des Bromcotarnins zu isolieren.

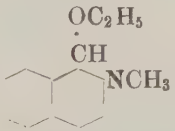
Da nähere Angaben — wie schon gesagt — fehlen, habe ich einige Versuche in analoger Richtung angestellt und es ist mir gelungen, durch Einwirkung von Aethylalkohol auf Cotarnin eine gut krystallisierende Verbindung von der Zusammensetzung:

$$C_{14}H_{19}NO_4$$

herzustellen. Dass hier in der That die gesuchte Aethoxyverbindung vorliegt, geht daraus hervor, dass die Substanz sich mit Jodmethyl sofort und ganz glatt zu dem von Roser beschriebenen Körper von der Konstitution:



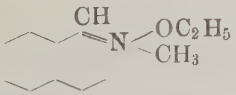
vereinigt, demzufolge wird man geneigt sein, dem Aethoxykörper die Formel:



beizulegen.

Letztere zeigt aber keine Erklärung für den überaus leicht erfolgenden Uebergang der Substanz in Cotarnin: derselbe findet schon bei längerem Stehen des Produktes an der Luft, und sofort beim Verreiben mit kaltem Wasser statt.

Dieses Verhalten würde die Formel:

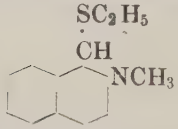


zu erklären imstande sein. Die vorliegende Verbindung erscheint demnach als ein völlig substituiertes Derivat des

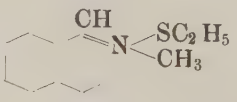
hypothetischen Ammoniumäthylates $H_4N-O-C_2H_5$ und muss demzufolge durch Wasser sofort hydrolytisch gespalten werden.

Wird durch Einwirkung von Jodmethyl die Aethoxygruppe an das benachbarte Kohlenstoffatom gedrängt, so kann sie selbst durch kochende Salzsäure nicht mehr abgespalten werden.

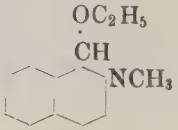
Die Verhältnisse liegen also bei den Verbindungen:



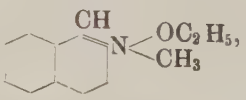
respektive



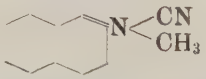
und



respektive



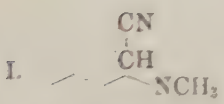
ganz ebenso wie dies vor einiger Zeit von Freund und Preuss für das Cyancotarnin ermittelt worden ist. Dasselbe wird von Säuren sofort unter Abspaltung von Cyanwasserstoff zerlegt, ein Verhalten, das durch die Formel:



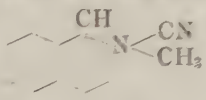
erklärt wird; auch sprechen für diese Auffassung noch verschiedene andere Momente.

Die Leichtigkeit aber, mit welcher Jodmethyl addiert wird, weist auf die Konstitution:

hin und auch hier ist in dem entstandenen Additionsprodukt die Cyangruppe fest verankert. Man könnte diese Beobachtungen durch die Annahme erklären, dass im Cyancotarnin neben der hauptsächlich in Betracht kommenden Form:

I. 

gleichzeitig einige Moleküle der isomeren Form:

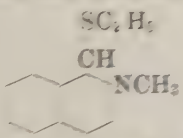
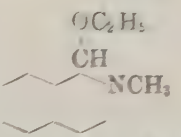
II. 

enthalten sind.

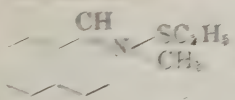
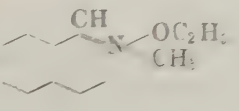
Bringt man die Substanz mit einem Reagens zusammen, welches nur eine dieser beiden Formen anzugreifen vermag, so wird dennoch die Gesamtmenge umgewandelt werden, weil die betreffende Form in demselben Maasse, in dem sie verschwindet, von der andern nachgeliefert wird.

Hantzsch und Kalb — Ber. **32**, 3131 und **33**, 2201 —, welche unabhängig von Freund und Preuss das Cotarnincyanid aufgefunden und für ihre Spekulationen über Pseudoammoniumbasen verwendet haben, gelangten auf Grund von physico-chemischen Messungen zu dem Resultat, dass dem festen Cyancotarnin einzig und allein die Form I zukomme und dass es sich erst bei dem Prozess der Lösung — sei es in Wasser oder in Alkohol — in geringer Menge zu der Form II isomerisiere und gleichzeitig ionisiere.

Ueberträgt man diese Auffassung auch auf die von mir dargestellten Körper, so wird denselben im festen Zustande nur die Formel:

I.  respektive 

zukommen, während ihre Lösungen ausserdem Moleküle von der Konstitution:

II.  respektive 

enthalten werden.

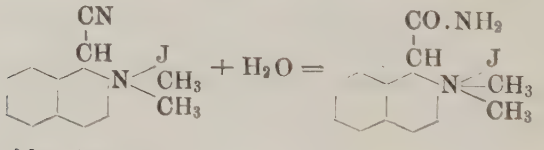
Das Jodmethylat des Cyancotarnins, welches — wie schon hervorgehoben — gegen Säuren beständig ist, wird von Alkalien leicht angegriffen. — Freund und Preuss haben bereits erwähnt, dass dabei — je nach den Reaktionsbedingungen — zwei verschiedene Körper entstehen.

Ich habe im Anschluss an vorstehende Versuche auf Veranlassung des Herrn Professor Freund mich näher mit den letztgenannten Körpern beschäftigt.

Bei Anwendung von ganz verdünntem Alkali wird ein Körper von der Zusammensetzung:

$$C_{14}H_{19}N_2O_4J$$

erhalten, der sich also vom Ausgangsmaterial dadurch unterscheidet, dass er die Bestandteile des Wassers addiert hat. Man wird nicht fehl gehen, wenn man annimmt, dass die Wasseraufnahme an der Cyangruppe stattgefunden hat und demnach für die neue Verbindung die Formel:



in Vorschlag bringen.

Starkes Alkali führt bei hoher Temperatur genannte Substanz in einen Körper von der Zusammensetzung:

$$C_{14}H_{18}N_2O_4$$

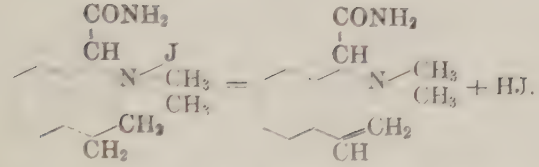
über, der also durch Abspaltung von Jodwasserstoff nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{19}N_2O_4J = C_{14}H_{18}N_2O_4 + HJ$$

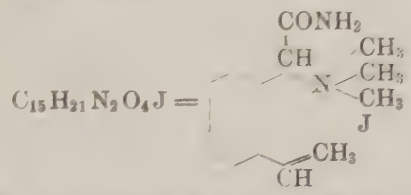
entstanden zu denken ist.

Zweckmässiger stellt man den Körper direkt aus dem Jodmethylat dar.

Die Verbindung besitzt basische Eigenschaften und bildet gut charakterisierte Salze, ihre Bildung wird am besten durch die Annahme erklärt, dass eine Aufspaltung des Isochinolinkomplexes erfolgt ist:

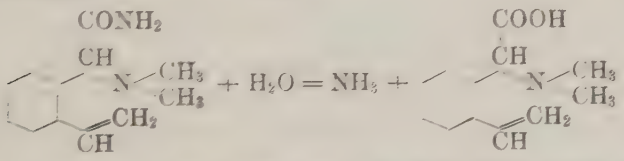


Die Anwesenheit einer ungesättigten Seitenkette wird durch das Verhalten gegen Brom und Kaliumpermanganat bestätigt; die tertiär-basische Natur derselben geht aus ihrem Verhalten gegen Jodmethyl hervor, welches unter Bildung des Jodmethylates:



addiert wird, letzteres liefert beim Kochen mit Alkali Trimethylamin.

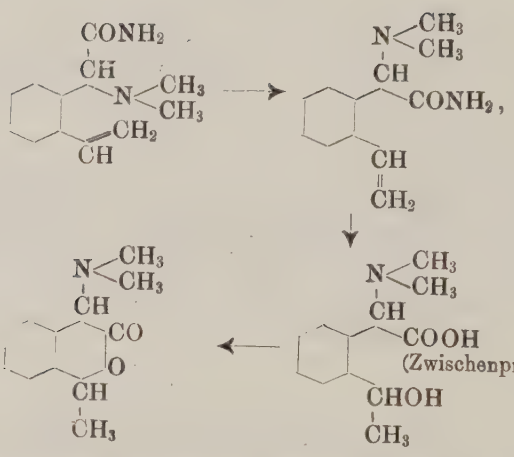
Unter der Voraussetzung der Richtigkeit der oben für die Base aufgestellten Formel muss man annehmen, dass es gelingen wird, selbige hydrolytisch im Sinne der Gleichung:



zu spalten. In der That vollzieht sich auch unter Einwirkung von Salzsäure die Reaktion:

$$C_{14}H_{18}N_2O_4 + H_2O = NH_3 + C_{14}H_{17}NO_5,$$

aber der entstandene Körper, der in Gestalt seines Jodhydrates zur Analyse gebracht wurde, zeigt ausser basischen nicht auch — wie man erwarten sollte — saure Eigenschaften. — Dieses Verhalten erklärt sich, wenn man in ihm das Vorhandensein einer lactonartigen Bindung annimmt und sein Entstehen in folgender Weise formuliert:



Dass letztere Auffassung berechtigt ist, geht daraus hervor, dass es gelungen ist, jenes Zwischenprodukt zu isolieren. Kocht man nämlich die Substanz mit Alkali, so entsteht eine Lösung, aus der durch Einleiten von Kohlensäure ein Körper von der Zusammensetzung:

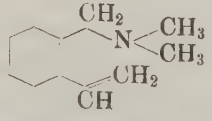
$$C_{14}H_{19}NO_6$$

ausgefällt wird, der also um ein Molekül Wasser reicher ist als das Ausgangsmaterial. Dieses Reaktionsprodukt zeigt deutlich die Eigenschaften einer Amidosäure und geht beim Erwärmen mit Salzsäure wieder in das Lacton über, wobei natürlich Wasserabspaltung stattfindet.

Bewerkstelligt man die Verseifung mit absolut alkoholischer Salzsäure unter Druck, so entsteht ein Körper von der Zusammensetzung:

$$C_{13}H_{17}NO_3,$$

der sich von dem ersten Verseifungsprodukt durch einen Mindergehalt von CO_2 unterscheidet und die Konstitution:

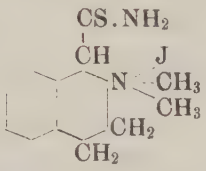


haben dürfte; auch hier wurde das gut zu identifizierende Jodhydrat analysiert.

Das Cyancotarninjodmethylat addiert beim Behandeln mit Schwefelammonium in der Hitze die Bestandteile des Schwefelwasserstoffs und dürfte der dabei entstehende Körper von der Zusammensetzung:

$$C_{14}H_{19}N_2O_3SJ$$

dem ersten Einwirkungsprodukt von Alkali auf das Jodmethylat analog konstituiert sein, also die Formel:

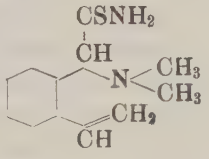


haben. — Es läge demnach das Jodmethylat des Hydrocotarninthiocarbonamids vor.

Bei einer derartigen Auffassung sollte man erwarten, dass durch Behandlung mit Alkali der Isochinolinkomplex unter Abspaltung von Jodwasserstoff sich öffnen würde, sodass man eine Base von der Zusammensetzung:

$$C_{14}H_{18}N_2O_3S$$

und der Konstitution:



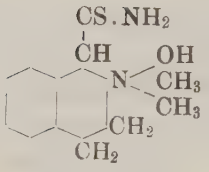
erhielte.

Fügt man jedoch Alkali zur wässerigen Lösung des vorliegenden Jodmethylates in der Kälte hinzu, so scheidet sich momentan eine Verbindung ab von der Zusammensetzung:

$$C_{14}H_{20}N_2O_4S.$$

Dieselbe enthält also ein Molekül Wasser mehr als der erwartete Körper.

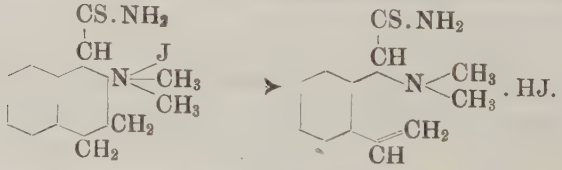
Diese Substanz zeigt so ausserordentlich stark basische Eigenschaften, dass man nicht fehl gehen wird, wenn man sie als die dem Jodmethylat entsprechende Ammoniumbase von der Formel:



auffasst.

In der That lässt sie sich auch leicht in das Jodmethylat zurückverwandeln.

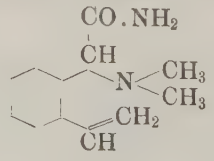
Die leichte Zerlegbarkeit der jodhaltigen Verbindung könnte die Vermutung erwecken, dass gleichzeitig mit der Addition von Schwefelwasserstoff an die Cyangruppe eine Sprengung des Isochinolinkomplexes sich vollzieht und in dem erhaltenen Additionsprodukt kein Jodmethylat, sondern ein isomeres jodwasserstoffsaures Salz vorliegt:



Dann aber wäre nicht einzusehen, weshalb die aus dem Körper abgeschiedene Base ein Molekül Wasser mehr als erwartet enthält, auch ihre Eigenschaften, besonders die stark alkalische Reaktion, liessen sich nicht erklären.

Auf der andern Seite ist der Umstand, dass das Jodmethylat durch Alkali in die Ammoniumbase übergeht, nicht besonders auffällig, wenn man berücksichtigt, dass die relativ schwere Löslichkeit derselben ihre Abscheidung begünstigt.

Versuche, durch Einwirkung von konzentriertem Alkali in der Wärme den Isochinolinkomplex zu sprengen, verlaufen insofern negativ, als dabei gleichzeitig der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt wird und also die Verbindung:



entsteht.

II. Experimenteller Teil.

Darstellung von Mercaptohydrocotarnin.

Die Herstellung des Mercaptohydrocotarnins bietet keinerlei Schwierigkeiten. Man suspendiert Cotarnin in absolutem Aether und fügt zu der — zweckmässig in einem Stöpselglase befindlichen — Suspension in absolutem Aether gelöstes Aethylmercaptan. Nach einigem Umschütteln löst sich das Cotarnin in dem Aether, während sich gleichzeitig Wasser ausscheidet. Man giebt jetzt die Lösung durch ein trockenes Faltenfilter und lässt den überschüssigen Aether und das unverbrauchte Mercaptan verdunsten. Es bleibt eine reichliche Menge sehr gut ausgebildeter, gelblich-weisser Krystalle zurück.

Das entstandene Product ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Essigäther, dagegen unlöslich in Wasser. In Teil I ist bereits erwähnt worden, dass der Körper äusserst säureempfindlich ist; dass er Temperaturerhöhungen nicht verträgt, ist in seinen schon besprochenen Eigenschaften begründet, ganz abgesehen davon, dass sein Schmelzpunkt bei 55° liegt.

Zur Analyse wurde der Körper nochmals kalt aus Aether umkrystallisiert und im Exsiccator zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Schwefelbestimmung des Körpers muss unter Anwendung von ganz besonderen Kautelen bewerkstelligt werden. Da die Substanz durch Salpetersäuredämpfe unter Abgabe von Mercaptan sofort zersetzt wird, bringt man die Salpetersäure — in dünnwandige Glaskugeln eingeschmolzen — zu der Analysensubstanz in das Bombenrohr und zertrümmert die Kugeln nach dem Zuschmelzen. Nach Beendigung der Oxydation verdünnt man den Rohrinhalt mit Wasser, filtriert von den Glassplittern ab, neutralisiert vorsichtig mit Kaliumkarbonat und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Der Abdampfrückstand wird hier-

auf zur Zerstörung von Aethylsulfonsäure, welche bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Verbindung nebenher entsteht, mit Kaliumkarbonat und Kaliumnitrat geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und die Schwefelsäure wie üblich gefällt.

Verschmilzt man die Substanz direkt mit dem Oxydationsgemisch, so entweicht sehr viel Mercaptan.

0,1824 g Substanz — mit Bleichromat verbrannt — ergaben 0,4014 g CO_2 und 0,1137 g H_2O.

0,2195 g Substanz ergaben 0,1825 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{19}NO_3S$. C 59,79, H 6,76, S 11,35 pCt.
Gef. » 60,02, » 6,92, » 11,42 »

Ueber das Verhalten des Körpers gegen Wasser, Säuren und Alkalien ist das Nähere bereits im theoretischen Teil gesagt worden.

Darstellung des Mercaptohydrocotarninjodmethylates.

Digeriert man das Mercaptohydrocotarnin bei Zimmertemperatur mit Jodmethyl, so löst es sich darin unter starker Abkühlung auf. Nach einigem Stehen dagegen findet eine von lebhafter Wärmeentwickelung begleitete Reaktion statt, das Jodmethyl gerät ins Sieden und es bilden sich zwei Schichten. Die eine Schicht ist dunkel gefärbt und enthält das gebildete Jodmethylat, die andere, wasserhelle, besteht aus überschüssigem Jodmethyl. Um sicher zu sein, dass die Reaktion beendet ist, erwärmt man noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade und destilliert dann den Ueberschuss von Jodmethyl ab. Der Rückstand ist eine zähe, rötliche Masse, die durch Zusatz von Wasser und einigen Tropfen Salzsäure allmählich fest wird. Das entstandene Jodmethylat ist äusserst leicht löslich in Aethyl- und Methylalkohol, sowie in Aceton und Chloroform, etwas schwerer in Benzol und Wasser, so gut wie unlöslich in Aether und Ligroïn.

Man krystallisiert zur Analyse aus Wasser um; der Körper kommt anfangs aus der Lösung wieder ölig heraus, erstarrt aber bald und schmilzt in diesem Zustande

zwischen 75 und 80° unscharf. Lufttrocken enthält der Körper ein Molekül Krystallwasser, trocknet man ihn aber bei einer allmählich von 60 auf 90° gesteigerten Temperatur, so wird er krystallwasserfrei.

Der Schmelzpunkt ist auch bei dem getrockneten Produkt kein scharfer, bei etwa 95° beginnt die Substanz weich zu werden und ist erst einige Grade über 100 durchgeschmolzen.

0,2073 g der scharf getrockneten Substanz ergaben — mit Bleichromat verbrannt — 0,3219 g CO_2 und 0,1014 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{22}NO_3JS$. C 42,55, H 5,20 pCt.
Gef. » 42,35, » 5,43 »

0,1371 g der lufttrockenen Substanz ergaben 0,2058 g CO_2 und 0,0693 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{22}NO_3JS + H_2O$. C 40,81, H 5,14 pCt.
Gef. » 40,94, » 5,61 »

Gegen verdünnte organische Säuren ist der Körper beständig, so kann er z. B. aus Weinsäurelösung unverändert umkrystallisiert werden. Kalte Salzsäure bewirkt ebenfalls keine Mercaptanabspaltung, dagegen tritt selbige beim Erhitzen ein, allerdings in mässigem Umfange.

Darstellung des Aethoxyhydrocotarnins.

Die dem Mercaptokörper analoge Aethoxyverbindung muss unter genauer Beobachtung folgender Bedingungen hergestellt werden:

Man löst Cotarnin in der Kälte durch Schütteln in ganz absolutem Alkohol, filtriert in ein Glasschälchen und lässt im Vakuumexsiccator, den man mit einer möglichst gut ziehenden Wasserstrahlpumpe verbindet, eindunsten. Nach mehreren Stunden beginnt die Ausscheidung grosser, farbloser, glänzender Krystalle von prismatischer Form. Sollte selbst bei völligem Verdunsten des Alkohols die Hauptmasse nicht krystallinisch, sondern syrupös sein, so ist nochmalige Auflösung in absolutem Alkohol und wiederholtes Verdunsten im Vakuum nötig.

Der Körper ist, wenn er rationell hergestellt wurde, sofort rein, er beginnt bei etwa 75° weich zu werden und schmilzt bei 84° zu einem farblosen Syrup, der sich bei etwa 125° zersetzt.

Weniger reines Reaktionsprodukt kann man durch Waschen mit ganz geringen Mengen absoluten Alkohols reinigen.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton, und kommt aus diesen Lösungsmitteln beim Verdunsten im Vakuum unverändert heraus. In Methylalkohol ist er schwerer, wenig in Aether löslich.

Zur Analyse wurde der Körper im Exsiccator zur Gewichtskonstanz getrocknet. — Die mangelhaften Kohlenstoffzahlen sind auf den Umstand zurückzuführen, dass der Körper — wie schon im theoretischen Teil erwähnt — äusserst unbeständig ist und leicht Cotarnin regeneriert.

0,1386 g Substanz ergaben 0,3182 g CO_2 und 0,0912 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{19}O_4N$. C 63.39, H 7,16 pCt.
Gef. » 62,62, » 7,31 »

Dass der vorliegende Körper dessenungeachtet das gesuchte Aethoxyhydrocotarnin ist, erhellt aus der Thatsache, dass er beim Erwärmen mit Jodmethyl sofort das von Roser beschriebene zugehörige Jodmethylat vom Schmelzpunkt 168° bildet.

Darstellung des Jodmethylates von Hydrocotarnincarbonamid.

Suspendiert man Cyancotarninjodmethylat in Wasser und fügt einige Tropfen einer etwa 10-prozentigen Natronlauge hinzu, so tritt bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade bald Lösung ein. Beim Eindampfen scheidet sich ein bräunliches Oel aus, das beim Reiben und fortgesetzten Erwärmen fest wird. Hat man etwa eine Viertelstunde erwärmt, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallen, die abgesaugt und aus ver-

dünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Man erhält so längliche, glänzende Blättchen, die bei 235° schmelzen.

0,2274 g der zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergaben 0,3492 g CO_2 und 0,0977 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{19}N_2O_4J$. C 41,37, H 4,67 pCt.
Gef. » 41,88, » 4,77 »

Einwirkung von konzentriertem Alkali auf das Jodmethylat.

5 g des Ausgangsmaterials löst man in der Wärme in 10 ccm etwa 10-prozentiger Kalilauge, fügt dann 15 ccm etwa 30-prozentiger Kalilauge hinzu und erwärmt, wobei eine beim Hinzufügen der konzentrierten Lauge entstandene Trübung verschwindet. Jetzt wird intensiv in einem möglichst weiten Reagensrohr gekocht, und zwar nach Zugabe einiger Glasstückchen, um das ebenso lästige, als überaus heftige Stossen zu vermeiden. — Da das Glas häufig hierbei springt, ist Vorsicht geboten, die Verwendung von Metallgefässen hat sich jedoch als unzweckmässig erwiesen, da man den Vorgang besonders gegen Ende der Reaktion genau beobachten muss.

Nachdem man mehrere Minuten unter fortwährendem Schütteln gekocht hat, trübt sich die Flüssigkeit; bei weiterem Einkochen scheidet sich ein braunes Oel aus, das beim Durchschütteln mit dem kochenden, ganz konzentrierten Alkali plötzlich zu einer gelblichen, körnigen Masse erstarrt. Man giesst nun die Flüssigkeit ab, wäscht den Körper durch Aufkochen mit Wasser und erhält ihn so in befriedigender Ausbeute — circa 3 g — rein weiss. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert das Produkt in schönen, nadelförmigen Aggregaten, welche den Schmelzpunkt 182° haben.

0,1088 g Substanz ergaben 0,2402 g CO_2 und 0,0643 g H_2O.

0,1738 g Substanz ergaben 15,77 ccm feuchten Stickstoff bei 17° C. und 767 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{14}H_{18}N_2O_4$. C 60,43, H 6,47, N 10,07 pCt.
Gef. » 60,21, » 6,56, » 10,60 »

Der Körper hat basische Eigenschaften und bildet gut krystallisierende Salze, welche bei Zusatz von Ammoniak oder Soda zu ihren wässrigen Lösungen die Base zuerst in Form eines bald fest werdenden Oeles regenerieren.

Zur Gewinnung des Chlorhydrates verreibt man die Base mit etwas Wasser und fügt einige Tropfen Salzsäure hinzu. Die Base löst sich zunächst auf, bei einigem Reiben aber scheidet sich das Chlorhydrat, welches durch eine grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist, ab. — Das Rohprodukt scheint Krystallwasser zu enthalten, denn es schmilzt bei 131°, während sein Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Essigäther unter Zusatz von etwas Methylalkohol und Trocknen bei 105° auf 207 -208° geht.

Fügt man zur wässerigen Suspension der Base Jodwasserstoffsäure, so bildet sich zunächst ein braunes Oel, das allmählich fest wird. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt bei 121°, krystallisiert man aber in derselben Weise wie das Chlorhydrat um und trocknet bei 105°, so steigt derselbe auf 184°.

Der Nachweis der in dem Körper anzunehmenden ungesättigten Seitenkette wurde sowohl mit Hilfe von Brom, als auch mittels Kaliumpermanganat erbracht, wenn auch das Bromadditions- respektive Oxydationsprodukt keine wohlcharakterisierten Körper sind.

Löst man die Base in verdünnter Salzsäure und tropft Bromwasser hinzu, so färbt sich die Lösung zunächst dunkelbraun, wird aber bald wasserhell, dann schwach gelblich, schliesslich findet Abscheidung eines citronengelben Körpers — vermutlich eines Perbromides — statt.

Die schwefelsaure Lösung der Base entfärbt Permanganatlösung sofort.

Jodmethylat der Base.

Die Base addiert Jodmethyl, wenn man sie etwa drei Stunden in einer Druckflasche mit einem Ueberschuss da-

von bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Nachdem man das unverbrauchte Jodmethyl abdestilliert hat, erhält man als Rückstand eine bräunlich-gelbe, pulvrige Masse, die — aus Wasser umkrystallisiert — den Schmelzpunkt 195° hat. Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

0,1994 g Substanz ergaben 12,4 ccm feuchten Stickstoff bei 19° C. und 758 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{15}H_{21}N_2O_4J$. N 6,66 pCt.
Gef. » 7,13 »

Mit etwa 15 prozentiger Kalilauge gekocht, spaltet das Jodmethylat Trimethylamin ab, das in einer mit Salzsäure beschickten Vorlage aufgefangen und in Gestalt des sehr charakteristischen Aurates identifiziert wurde. Andere Spaltungsprodukte waren nicht zu fassen.

Darstellung der Verseifungsprodukte der Base.

Es gelingt leicht, die Cyangruppe der Base mittels Salzsäure zu verseifen; je nach den Reaktionsbedingungen erhält man zwei verschiedene Verseifungsprodukte.

A. Einwirkung von verdünnter Salzsäure, Herstellung des Lactons.

Erhitzt man 3 g der Base mit einem Gemisch von 30 ccm gesättigter alkoholischer Salzsäure und 15 ccm Wasser fünf bis zehn Minuten lang, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung reichlich Chlorammonium aus. Die stark saure Lösung wird etwas eingedampft und nachdem man die freie Salzsäure zum grössten Teil mit fester Soda neutralisiert hat, vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltriert. Fügt man zu dem Filtrat eine kalt gesättigte, wässerige Jodkalilösung, so bildet sich zunächst eine weisse Trübung; beim Reiben scheiden sich weisse Krystalle ab, die sich beim Stehen vermehren.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser ist der Körper rein und zeigt den Schmelzpunkt 168°. Zur Analyse wurde die Substanz bei 105° getrocknet.

0,1825 g Substanz ergaben 0,2758 g CO_2 und 0,0759 g H_2O.
0,1836 g Substanz ergaben 0,2774 g CO_2 und 0,0727 g H_2O.
0,1812 g Substanz ergaben 5.79 ccm feuchten Stickstoff bei 17,5° C. und 759,3 mm Barometerstand.
0,1788 g Substanz ergaben 0,1038 g Jodsilber.

Ber. für $C_{14}H_{18}NO_5J$. C 41,27, H 4,42, N 3,44, J 31,20 pCt.
Gef. » 41,22, » 4,62, » 3,69, » 31,37 »
» 41,21, » 4,40, » — —

Versetzt man die Lösung dieses Jodhydrates mit Ammoniak, Soda oder Alkali, so scheidet sich die freie Base in Form einer halbfesten Masse ab, die mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt einen Rückstand liefert, welcher besonders bei Zusatz von etwas Alkohol bald fest wird und bei 75 bis 78° schmilzt. In Wasser ist dieser Körper unlöslich, durch Lösen in Salzsäure und Zusatz von Jodkalium kann man das Jodhydrat wieder gewinnen.

Einwirkung von Alkali auf das Lacton, Darstellung der Oxycarbonsäure.

In kaltem Alkali ist das Lacton nicht löslich, kocht man aber, so geht es in Lösung, um beim Erkalten nicht wieder herauszukommen. Sättigt man die stark alkalische Lösung mit Kohlensäure und dampft etwas auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich ein Körper ab, der aus — sehr wenig — Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 207° hat und aschefrei ist.

Zur Analyse wurde der Körper bei 105° getrocknet.

0,1572 g Substanz ergaben 0,3235 g CO_2 und 0,0915 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{19}NO_6$. C 56,56, H 6,39 pCt.
Gef. » 56.12, » 6,46 »

Die vorliegende Substanz zeigt sowohl basische als saure Eigenschaften. Sie löst sich in verdünnten kalten Säuren wie in Alkalien und Ammoniak. Beim Erwärmen der salzsauren Lösung geht sie wieder in das Lacton über, das durch Zusatz von Jodkali in Form des oben beschriebenen Jodhydrates isoliert werden kann.

B. Einwirkung von konzentrierter Salzsäure unter Druck.

Verwendet man zur Verseifung der Base vom Schmp. 182° gesättigte, absolut alkoholische Salzsäure und lässt dieselbe unter Druck einwirken, so ist das Reaktionsprodukt von dem unter A. beschriebenen wesentlich verschieden.

Man erhitzt die Base während mehrerer Stunden in einem lebhaft siedenden Wasserbade mit überschüssiger, absolut alkoholischer Salzsäure, nachdem man sie in ein möglichst weites Einschmelzrohr, respektive in eine Druckflasche eingeschlossen hat.

Es findet eine reichliche Abscheidung von Chlorammonium statt, das man abfiltriert. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade eingeengt und das zurückbleibende syrupöse Chlorhydrat mit kalt gesättigter Jodkalilösung behandelt. Es entsteht hierbei zunächst eine gelbbraune, halbfeste Masse, die durch Zusatz von etwas Wasser sich in eine hellgelbe Krystallisation verwandelt. Soda erzeugt in der wässerigen Lösung dieses Produktes keinen Niederschlag.

Der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt bei 224°; nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Wasser und Trocknen bei 110° schmolz die Analysensubstanz bei 229 bis 230°.

Berechnet für $C_{13}H_{18}NO_3J$.	C 42,69,	H 4,96	pCt.
Gef.	» 42,29,	» 5,45	»
	» 42,98,	» 5,56	»

Anfangs vermutete ich, dass der vorliegende Körper mit dem isomeren und noch nicht beschriebenen Jodmethylat des Hydrocotarnins identisch sei und stellte dasselbe dieserhalb aus Hydrocotarnin durch Einwirkung von Jodmethyl dar, es hat sich aber gezeigt, dass die beiden Körper wesentlich verschieden sind. Ein wohlcharakterisierter Körper ist das Hydrocotarninjodmethylat nicht, daher wurde es nicht analysiert.

Darstellung des Hydrocotarninthiocarbonamids.

Kocht man das Cyancotarninjodmethylat einige Minuten lang mit Schwefelammonium, so löst es sich darin auf. Die Lösung, welche anfangs dunkelgelb ist, färbt sich beim Einkochen braun und trübt sich nach einiger Zeit, um darauf wieder klar zu werden. Beim Erkalten scheidet sich eine hellgelbe, zähe Masse aus, die beim Reiben rasch fest wird.

Der entstandene Körper enthält Jod und Schwefel, er ist leicht löslich in Wasser und krystallisiert daraus in citronengelben, kurzen, derben Prismen oder in langen glänzenden Nadeln. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser ist das Produkt rein und schmilzt bei 203°.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

0,1916 g Substanz — mit Bleichromat verbrannt — ergaben 0,2851 g CO_2 und 0,0799 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{19}N_2O_3JS$. C 39,81, H 4,5 pCt.
Gef.: » 40,58, » 4,63 »

Kocht man den Körper anhaltend mit Kalilauge, so geht er unter Abspaltung von Jodwasserstoff und Schwefelwasserstoff in die früher beschriebene Base vom Schmelzpunkt 182° über.

Suspendiert man etwas Cyancotarninjodmethylat in Wasser und fügt einige Tropfen einer Lösung von Natriumsulfhydrat hinzu, so tritt bei gelindem Erwärmen bald Lösung ein. Bei vorsichtigem Eindampfen scheidet sich ein Oel aus, das bald fest wird und durch seinen Schmelzpunkt 235° als das Einwirkungsprodukt von verdünnter Natronlauge auf das Jodmethylat identifiziert wurde, ein Beweis, dass Natriumsulfhydrat auf den Körper gerade so einwirkt wie das Hydroxyd.

Darstellung der Ammoniumbase.

Suspendiert man den Schwefelkörper vom Schmelzpunkt 203° in Wasser und fügt etwas Natronlauge hinzu, so findet für einen Moment Lösung statt. Dann aber

scheidet sich — besonders beim Reiben — in prachtvollen, perlmutterglänzenden Blättchen ein äusserst stark basischer Körper vom Schmelzpunkt 135° aus.

Die Base enthält Schwefel aber kein Jod; säuert man die wässerige Lösung mit Salzsäure an und fügt Jodkalilösung hinzu, so resultiert das Ausgangsmaterial. Durch Soda oder Ammoniak wird aus dem Jodmethyl die Base nicht gefällt.

Die Base enthält zwei Moleküle Krystallwasser, die sie schon im Vakuumexsiccator verliert; der Schmelzpunkt des so entwässerten Produktes liegt bei 141 bis 142°. Gegen Temperaturerhöhungen ist die Base empfindlich; bereits bei zirka 80° beginnt im Trockenschrank die Zersetzung.

Die im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz lieferte folgende Zahlen:

0,1702 g Substanz ergaben 0,3333 g CO_2 und 0,1035 g H_2O.
0,1816 g Substanz ergaben 0,1352 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2O_4S$. C 53,85, H 6,41, S 10,29 pCt.
Gef. » 53,42, » 6,75, » 10,23 »

0,8277 g Substanz verloren 0,0893 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2O_4S$. H_2O 10,34 pCt.
Gef. » 10,78 »

Lebenslauf.

Ich, Paul Bamberg, wurde geboren zu Bernburg in Anhalt am 12. Dezember 1870 als Sohn des damaligen Grosskaufmanns, nunmehrigen Rentners Adolf Bamberg und seiner Gattin Pauline geb. Ahlfeld, ich bin mosaischer Confession. Meine Schulbildung erhielt ich zuerst in der Vorschule und den Unterklassen des Karlsgymnasiums in meiner Vaterstadt, später ging ich zum Karlsrealgymnasium ebenda über und erhielt am 4. März 1892 das Zeugnis der Reife. Ich studierte vom S. S. 1892 bis zum W. S. 1897/98 incl. in München, vom S. S. 1898 bis zum S. S. 1900 incl. in Würzburg. Seit dieser Zeit bin ich exmatrikuliert und lebe in Frankfurt a. Main. Eine wissenschaftliche Arbeit führte ich auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch in Würzburg fast vollständig aus, einen geringen Teil derselben bearbeitete ich im chemischen Laboratorium des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a. Main. Ebenda fertigte ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. M. Freund eine zweite wissenschaftliche Arbeit. Beide Arbeiten sind seit October 1901 vollendet. — Krankheit nötigte mich öfters, meine Studien zu unterbrechen.

Ich nahm an den Vorlesungen, resp. Uebungen folgender Herren Dozenten teil: Prof. Dr. v. Baeyer, Prof. Dr. v. Groth, Prof. Dr. Hilger, Prof. Dr. Krüss (†), Prof. Dr. Heigel, Prof. Dr. Muthmann, Prof. Dr. v. Pechmann, Prof. Dr. Thiele.

Prof. Dr. Beckenkamp, Prof. Dr. Hantzsch, Prof. Dr. Röntgen.

Dr. Behn, Dr. Déguisne, Prof. Dr. Freund, Prof. Dr. Simon.

Sämtlichen genannten Herren danke ich an dieser Stelle.